

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) CATALYST FOR AMMONIA CATALYTIC REDUCTION

- (11) Kokai No. 53-90187 (43) 8.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 52-5524 (22) 1.21.1977
 (71) KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.
 (72) TADASHI ARAKI(4)
 (52) JPC: 13(9)G11;13(7)A11;14D12
 (51) Int. Cl². B01J23/74//B01D53/34,C01B21/02

PURPOSE: To provide an ilmenite-based catalyst which is hardly poisoned with SO₂ and dust at a temp. where NO_x is reduced in the presence of NH₃ and thus can maintain its activity over a long time.

CONSTITUTION: TiFeO₃-based ilmenite is used as a catalyst in the form of sand naturally produced or after granulation. Ilmenite ore may be heat treated at 300 – 500°C and/or treated with an acid such as nitric acid, sulfuric acid, etc. to improve catalytic activity. When reduction of NO_x with NH₃ is carried out using this catalyst, the reaction temp. is 200 – 500, pref. 250 – 400°C.

(54) PRODUCTION OF EXHAUST GAS TREATMENT CATALYST CARRIER

- (11) Kokai No. 53-90188 (43) 8.8.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 52-5580 (22) 1.21.1977
 (71) MITSUBISHI JUKOGYO K.K.
 (72) HIROSHI FUJITA(3)
 (52) JPC: 13(9)G111;13(9)G02;13(7)A11;14D12;13(9)G112
 (51) Int. Cl². B01J23/02//B01D53/34,B01J23/22,C01B21/02

PURPOSE: To improve strength and thus prevent generation of cracks in production of a catalyst supported on a molded product of calcium silicate as a carrier for removing NO_x in exhaust gas contg. a large amt. of dust, by coating and treating the sectional layer of the molded product with a colloidal soln. of silicic anhydride.

CONSTITUTION: A slurry of raw materials for silicic acid and lime is subjected to hydrothermal synthetic reaction, dehydrated, dried, and molded to obtain a molded product of calcium silicate. The molded product is then contacted with a soln. of silica sol, impregnated with an aq. soln. of salts of metals such as Fe, V, Cu, Cr, etc., and dried to obtain an exhaust gas treatment catalyst.

(54) TREATING METHOD OF NITRATE CONTAINING LIQUID

- (11) Kokai No. 53-90192 (43) 8.8.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 52-5299 (22) 1.20.1977
 (71) EBARA INFILCO K.K. (72) DAIGAKU YAMAUCHI(1)
 (52) JPC: 15A9;91C9
 (51) Int. Cl². C02C5/10

PURPOSE: To reduce nitrate to N₂ gas safely economically, by adding sulfur and Thiobacillus to nitrate contg. waste liq., then stirring and contacting them under an anaerobic condition.

CONSTITUTION: Inorg. nutrient bacteria (Thiobacillus denitrificans) cultured on culture medium containing sulfur and inorg. nutrient source (e.g. carbonate, phosphate, Fe salt etc.) are added to nitrate contg. waste liq., e.g. drainage, low load active mud water of excreta, acid washing waste liq. for such as stainless steel, and nitrating waste liq. for org. synthesis, and they are stirred and treated under an anaerobic condition, to carry out reduction of nitrate to nitrogen gas and degassing. By this method, nitrate contg. liq. with low BOD can be denitrified without forming any source material of COD such as nitrous acid and it is possible to oxidize NH₃ contg. waste liq. with ozone at high pH and denitrificate it to nitric acid.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—90192

⑪Int. Cl.²
C 02 C 5/10

識別記号

⑫日本分類
15 A 9
91 C 9

庁内整理番号
6730—41
6462—26

⑬公開 昭和53年(1978)8月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭硝酸塩含有液の処理方法

⑯発明者 森繁利

川崎市高津区宮崎1—6—9

⑰特 願 昭52—5299

⑰出 願 人 荏原インフィルコ株式会社

⑱出 願 昭52(1977)1月20日

東京都千代田区一ツ橋1丁目1

⑲発明者 山内大学

番地1号

横浜市戸塚区中田町1648—19

⑳代理人 弁理士 塩崎正広

明 細 書

1. 発明の名称

硝酸塩含有液の処理方法

2. 特許請求の範囲

1 硝酸塩を含む溶液中に、硫黄とその他の無機栄養源の培地で馴養せる無機栄養性細菌体(Thiobacillus denitrificans)を加え、これを嫌氣的条件下に攪拌接触せしめて液中の硝酸塩を窒素ガスに還元脱氮することを特徴とする硝酸塩含有液の処理方法。

2 前記硫黄として粉末状硫黄を使用する特許請求の範囲第1項記載の硝酸塩含有液の処理方法。

3 前記無機栄養源として炭酸塩、リン酸を用いる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の硝酸塩含有液の処理方法。

4 前記嫌氣的条件下に攪拌接触せしめる際に硫黄及び必要に応じて炭酸塩又はリン酸を添加する特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の硝酸塩含有液の処理方法。

5 前記補給する硫黄分を硝酸性窒素(=o N)処理量の少なくとも15倍保持せしめる特許請求の範囲第4項記載の硝酸塩含有液の処理方法。

6 前記嫌氣的条件下の攪拌を発生する窒素ガスにて行う特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項記載の硝酸塩含有液の処理方法。

7 前記無機栄養源にさらに鉄塩を添加する特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項又は第6項記載の硝酸塩含有液の処理方法。

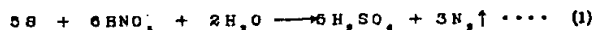
3. 発明の詳細な説明

本発明は、硝酸塩を含む水溶液、例えば下水やし尿の低負荷活性汚泥処理水や、ステンレス及びトランジスター製造業における酸洗廃液、有機合成工業等におけるニトロ化成品の製造廃液等に含まれる硝酸 ($\text{NO}_3\text{-N}$) を除去する方法に関するものである。

硝酸塩を含む廃水をそのまま放流すると、富栄養化による農作物の徒長、プランクトンの異常発生、それに伴う水産生物の弊死、藻類の異常増殖による「アオコ」や臭気の発生、また飲料水に混入し飲用した場合の幼児メトヘモグロビン血症など、農水産業面だけでなく社会的にも大きな問題をひき起す。

従来、硝酸塩を含有する廃水の処理方法としては、活性汚泥法（あるいは固定床法）でアンモニアを硝酸化し、そこへ有機炭素源（水素供与体）としてアルコール等を加えて還元脱窒素する方式がとられ、し尿処理場などにかんがりの実施例がある。しかしながら、かかる方法によ

もこれらの細菌が出す酵素は一般の有機栄養性細菌の酵素にくらべて各種の重金属を含み、鉄、 Fe 、 Mn 、 As などに対する抵抗も強い。この硫黄細菌は嫌気性細菌であつて、土壌、湿潤地、温泉、池沼などの汚泥等にも生存し、炭酸と硫黄の存在下で硝酸の酸素をうばいガス化する動きをもっている。これらの化学反応式は次の如きものと推定され、 pH の低下が認められる。



しかし、自然に生棲する微生物を利用するときは、その栄養物の性質や外的な環境がその処理に大きく影響するから、本発明ではかかる影響なく、安定した働きをもつもので危険性少なく、入手容易でかつ取扱い容易な上記調整したものを使用するのである。

さらに本発明の実施態様を図面について説明すれば、第1図示例において、硝酸塩含有液1を貯槽2に貯留し、ここで必要に応じて pH を0~9に調整したのち、ポンプAにて嫌気性

特開昭53- 90192(2)

る脱窒素方法は、原水中にアンモニアと適量の BOD が含まれていることが必要で、アンモニアがなく硝酸や弗酸など無機酸のみを含む酸洗廃液などの処理ではその特長が生かされず、微生物に対する毒性も心配される。

本発明は、入手容易な硫黄(S)を用い、 BOD の低い硝酸塩を含む溶液を安全かつ経済的に脱窒素せんとすることを目的とするものである。

本発明は、硝酸塩を含む溶液中に、硫黄と炭酸塩、リン酸、鉄塩等の無機栄養源の培地で馴養せる無機栄養性細菌体 (*Thiobacillus denitrificans*) を加えて嫌気的条件下で攪拌接触せしめて液中の硝酸塩を窒素ガスに還元脱気することを特徴とするものである。

本発明において主役をなす無機栄養性細菌は、硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus*) の一種 (*Thiobacillus denitrificans*) で同化するためのエネルギーは硫黄及び硫黄化合物の酸化により得ており、胞子を形成せず、大きさは1~2 μ の桿菌で、かなりの酸性下でも生育することができ、しか

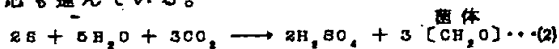
攪拌槽3に導くが、ここにはあらかじめ下水その他の有機性汚泥等に硫酸粉末スラリーと炭酸塩、リン酸等の無機栄養源を添加して馴致培養し、場合により鉄塩をさらに加えてフロク化した細菌 (*Thiobacillus denitrificans*) 群があり、攪拌機4によつてこれらと攪拌接触せしめることにより液中の硝酸性窒素をガス化しこれを脱気する。この場合、攪拌槽3内においては硫黄が生成されるから、これを中和するために pH 調整器5によりアルカリ貯槽6からアルカリ剤を添加する。使用するアルカリ剤としては炭酸ソーダ、苛性ソーダ等があるが、炭酸ソーダを使用すると CO_2 を炭素源として菌体細胞を増殖されることができて有利である。次いでこの混合液は沈降槽7に導かれ、固液分離されて処理液は水槽8へ、沈降汚泥はポンプP₁により攪拌槽3へ返送する。なお、攪拌槽3内の汚泥濃度は、底部に沈積のない限り濃い方がよく、数万ppm程度まで上げることができる。

また、第2図示例は、嫌気性攪拌槽3にかけ

る攪拌をガスによつて行なうもので、槽3内で発生した N_2 ガスをブローワ9により吸引し再びこれを槽内に循環吹き込むもので、その余剰分は水封槽10を経てから放出されるようになっており、他は第1図示例と異なるところはないが、この例のようにガスによる攪拌の方が有利である。

さらに上記図示例において、処理系内の混合液中の硫黄分は硝酸性窒素(NO_3-N)処理量の少なくとも15倍程度保持することが必要であり、また硫酸第1鉄などの鉄塩を添加すると菌体のフロック形成に役立つ。

また、本発明の処理系内においては、上記(1)式の反応で得られたエネルギーを利用して下記(2)式の反応も進んでいる。



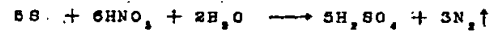
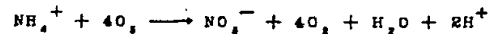
したがって、これら(1)、(2)式を満足させるだけの硫黄(8)と必要に応じて炭素(9)、リン(9)を補給するとよい。

なお、粉末状硫黄を液中に懸濁させる場合に、水をはじいて浮上するものが多く、そのときには

開昭53- 90192(3)

アニオン系洗剤等を少量添加するとよい。

本発明の利用技術としては、アンモニアを含む廃水を高pHでオゾン酸化して硝酸とし、その後本発明により脱窒素することも可能である。すなわち、



であるが、アンモニアのオゾン酸化はpH9以上のアルカリ性でないと効果がなく、またその際生成する硫酸を中和して余りあるアルカリを準備しなくてはならない。



このように本発明によれば、従来処理困難とされていた低BODの硝酸塩含有液の脱窒素を、入手容易でかつ操作容易な各種薬剤を使用し、処理水中に亜硝酸の如き脱窒素物質(COD源物質)を生成せず、安定して経済的に脱窒素を行なうことができるものである。

次に実施例を示す。

実施例 1

有効容積87Lの機械式攪拌槽中に表1に示した人工下水のNo.1と、硫黄末80g、洗剤(ライボン10倍希釈液)3cc、活性汚泥0.3Lを加えて20℃にて4日間細菌を培養した。その後表1に示した各種人工下水を硫黄末と共に連続的に供給し攪拌接触させたのち、有効容積10Lの沈殿槽にて沈降分離し、沈降汚泥を攪拌槽へ返送して槽内MLSS濃度を約10000ppmに保つた。このときの処理結果は表2に示す通りであり、 NO_3-N 除去率は98~99%であつた。

表 1

No.	硝酸ソーダ (as NO_3-N ppm)	K_2HPO_4 (ppm)	H_2PO_4 (as P ppm)	$NaHCO_3$ (ppm)	Na_2CO_3 (ppm)	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ppm)	$CaCl_2$ (ppm)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ppm)	$Na_2S_2O_8 \cdot 5H_2O$ (ppm)	pH
1	20	200	0	200	0	30	30	10	200	7.1
2	50	200	0	200	0	30	30	10	0	7.4
3	100	0	10	0	700	10	10	5	0	8.8
4	200	0	10	0	950	10	10	5	0	10.3
5	300	0	10	0	1300	0	0	5	0	11.0

注： 1硝酸濃度は最初20 ppm位で2週間、以後1週間毎5位に段階的に高めていった。

表 2

(各期間中の平均値)

No.	運転 日数 (day)	供給 水量 (L/d)	飼料水(%) 添加量 (g/g)	脱窒素槽内混合液			硝 化 (NO _x -N)			硝 化 (NO _x -N)		NO _x -N 負荷		pH		水質 槽内 O
				pH (平均)	スラリー濃度 ppm 全MLSS	脱窒素 濃度 ppm	原水 ppm	処理水 ppm	除去率 %	原水 ppm	処理水 ppm	N-Kg/m ³ ・d	N-Kg/88・kg・d	原水	処理水	
1	15	16	1	5.1~5.6 (5.7)	9600	8800	84.0	0.6	97.5	120	246	0.05	0.05	7.1	6.7	20
2	7	15	3	5.1~5.4 (5.3)	9200	8200	84.0	0.8	95.5	88	530	0.12	0.14	7.4	6.3	30
3	8	16	4	7~8.1 (7.5)	8400	7600	103	0.7	99.3	82	670	0.24	0.3	9.8	7.3	30
4	8	15	6	7.5~9 (7.8)	9200	7500	206	7.5	96.3	102	730	0.50	0.46	10.3	7.9	30
5	5	12	8	7.2~9 (8.2)	9400	7200	295	31	99.7	—	—	0.53	0.56	11.0	9	30

注 1) No.3 の処理期間中に測定した処理水の COD は 3.1 ppm, No.4 では 4.8 ppm (原水 3.0) と低く、
処理水の 88 も 10 ppm 程度であった。

実施例 2

実施例 1 と同様にあらかじめ細菌を培養したが、
このとき使用した培養液は表 1 の No.5 に示すもの
を用いた。次に表 3 に示す組成のトランジスチ工
場の総合廃水を処理したが、攪拌に発生する N₂
ガス 0.4/min を利用したほかは実施例 1 と同様なる
も、処理中 Na₂CO₃ 1000 ppm, H₃PO₄ 10 ppm
(as P) を保つようこれらを添加した結果は表 4
に示す通りで、NO_x-N 除去率は 99% と高く、処理
量も増大した。

表 3

	透視度	pH	COD Mn	BOD	浮遊物	NO _x -N	Ca ²⁺	T・S	Ca 硬度	弗素 as F
原水	30cm 以上	7.2	240 ppm	160 ppm	14 ppm	280 ppm	560 ppm	3700 ppm	2360 ppm	2.5 ppm

注 試料は原液を 600 倍に純粋水で希釈しており、弗素も発生源で除去されている。

表 4

濃縮 比	濃縮 回数 (kg/L)	供給 水量 (L/d)	硫酸水 添加量 (g/d)	原液槽内混合率		硝酸 $\text{NO}_3\text{-N}$			硫酸 (SO_4^{2-})		$\text{NO}_3\text{-N}$ 負荷		pH		水温 (槽内) ($^{\circ}\text{C}$)
				pH	アルカリ濃度 (ppm) 全 CaCO_3 当量	原水 (ppm)	処理水 (ppm)	除去率 (%)	原水 (ppm)	処理水 (ppm)	$\text{N}=\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$	$\text{S}=\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$	原水	処理水	
1:2	7	20	4	8.1 7.3 (g)	11200 8600	83	0.6 92.3	—	—	—	0.17	0.15	9.1	6.9	20
1:1	6	14	4	8.8 8.1 (g)	10100 8900	125	1.0 92.2	72	713	—	0.17	0.18	10.0	6.8	20
無 糖 液	5	25	14	8.5 (g)	11800 9200	450	1.4 92.4	—	—	—	0.62	0.52	10.8	7.0	20

注 糖液は水道水によつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施態様を示す系統説明図、
第2図は他の実施態様を示す系統説明図である。

1・・・硝酸塩含有液、2・・・貯槽、3・・・嫌気
性攪拌槽、4・・・攪拌板、5・・・pH調整器、
6・・・アルカリ貯槽、7・・・沈殿槽、8・・・水槽、
9・・・ブロー、10・・・水封槽。

代理人

図 1

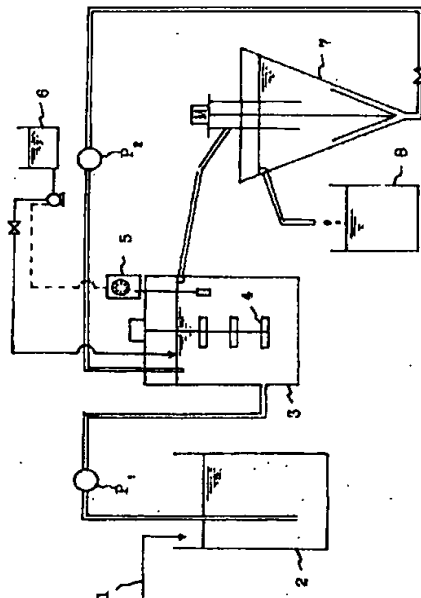


図 2

